

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-228159A**

(43)Date of publication of application : **07.10.1987**

(51)Int.Cl.

G01N 30/60

(21)Application number : **61-103928**

(71)Applicant : **KAGAKUHI KENSA KYOKAI**

(22)Date of filing : **08.05.1986**

(72)Inventor : **TAKAHATA YASUYO
KATO MASATO**

(30)Priority

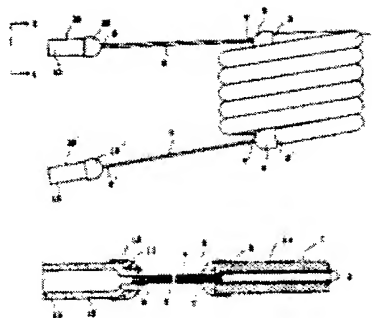
Priority number : **60294409** Priority date : **26.12.1985** Priority country : **JP**

(54) COLUMN FOR GAS CHROMATOGRAPH

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a column having a large number of theoretical steps, a good temp. following property and excellent analytical capacity, by forming a predetermined stationary phase to the inner wall of a fine tube comprising glass, fused silica or fused quartz having a predetermined size.

CONSTITUTION: A stationary phase 2 comprising a crosslinked layer of a methylsilicone polymer is formed to the inner wall of a coil-shaped column main body 1 comprising glass (or fused silica or fused quartz) having an inner diameter of 0.8W2mm, pref., 1W1.5mm and a wall thickness of 0.5mm or less. Each of one end 7, 7' of flexible capillary tubes 6, 6' comprising fused silica (or fused quartz) 5, 5' having a polyimide resin 4 or a metal applied to the outer surface thereof are inserted in both end sides 3, 3' of the main body 1 and sealed with polyimide resins 8, 8'. The other ends 9, 9' of the capillary tubes 6, 6' are connected to the carrier gas flow passages of a gas chromatograph through connection pipes 10, 10'.



Detailed Description of the Invention:

Reference numeral 1 in FIG. 1 designates a column main body around which a Pyrex glass fine tube 1a having an inner diameter of 1 mm, an outer diameter of 1.6 mm, a thickness of 0.3 mm and a length of 27 m is wound up in coil shape. A stationary phase 2 including a crosslinked layer of a methyl silicone polymer (OV-1) having a thickness of 2 μm is formed on the inner wall of the main body 1. Each of one end sides 7, 7' of flexible capillary tubes 6, 6' including fused silica 5, 5' (5' not shown) and having an outer surface coated with polyimide resins 4, 4' (4' not shown) or metals is inserted into both end sides 3, 3' of the main body 1. These insertion parts are each air-tightly connected by means of polyimide resins 8, 8'. Other end sides 9, 9' of the capillary tubes 6, 6' are each inserted into small diameter parts 11, 11' (11' not shown) of different diameter connection tubes 10, 10' including Pyrex glass, and these insertion parts are air-tightly connected by means of polyimide resins 12, 12'. In the meantime, large diameter parts 13, 13' of the connection tubes 10, 10' are each connected to carrier gas stream paths (not shown) of a gas chromatograph.

Next, the case where the above column is used for gas chromatograph analysis will be explained. First, the large diameter parts 13, 13' of the column are attached, by a normal method, to column connection parts (not shown) of a gas chromatograph for a packing column. Then, the gas chromatograph is operated to set a carrier gas to a predetermined flow rate (carrier gas flow rate (20 to 60 ml/min.) of a gas chromatograph for a packing column). Subsequently, analysis operations are carried out similarly to normal operations for a gas chromatograph for a packing column, and thus explanations about the operations are omitted.

.....

Further, the materials for the fine tube are not limited to Pyrex glass, and soda glass, quartz or fused silica can be arbitrarily selected. In this case, pre-treatments of a column normally carried out at the production of a capillary column, such as leaching and silane treatment, are preliminarily carried out so that a column having better properties can be obtained. While a methyl silicone polymer was used in the stationary phase in this Example, silicone polymers containing a cyano group, an amino group, a phenyl group or the like, polyethylene glycols and other materials commonly used as a stationary phase for a gas chromatograph can be arbitrarily used. In addition, the stationary phase merely coated on the inner wall of the fine tube without being crosslinked may be used singly. Although the connection of fine tubes, capillary tubes and connection tubes was conducted by adhesion using a polyimide resin in this Example, an epoxy-based or silicone-based adhesive or the like may also be used. Further, fine tubes and the like may be connected by using known fine tube connection means in place of such an adhesive, and any other features may also be variously modified without departing from the scope of the present invention.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-228159

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月7日

G 01 N 30/60

7621-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ガスクロマトグラフ用カラム

⑮ 特 願 昭61-103928

⑯ 出 願 昭61(1986)5月8日

優先権主張 ⑰ 昭60(1985)12月26日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭60-294409

⑳ 発 明 者 高 畑 靖 世 東京都墨田区東向島4丁目1番1号 財団法人化学品検査協会内

㉑ 発 明 者 加 藤 正 人 東京都墨田区東向島4丁目1番1号 財団法人化学品検査協会内

㉒ 出 願 人 財団法人 化学品検査 東京都墨田区東向島4丁目1番1号 協会

㉓ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

明 細 書

1. 発明の名称

ガスクロマトグラフ用カラム

2. 特許請求の範囲

1. 内径が0.8～2mm、肉厚が0.5mm以下のガラス、熔融シリカ又は熔融石英からなる細管の内壁に固定相を形成してなることを特徴とするガスクロマトグラフ用カラム。

2. 細管として内径が1～1.5mm、肉厚が0.3mm以下のものを使用した特許請求の範囲第1項記載のカラム。

3. 固定相がシリコン系ポリマー相である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のカラム。

4. 細管の少なくとも一端に細管よりも小径の可撓性毛細管の一端が接続された特許請求の範囲第1項乃至第3項いずれか記載のカラム。

5. 可撓性毛細管が熔融シリカ又は熔融石英毛細管の外面を樹脂又は金属で被覆したものである特許請求の範囲第4項記載のカラム。

6. 毛細管の一端に充填カラム用ガスクロマトグラフと連結する連結管を接続してなる特許請求の範囲第4項又は第5項記載のカラム。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はガスクロマトグラフ用カラムに関する。

従来の技術

ガスクロマトグラフ用のカラムを構造的に分類すると充填カラムとキャピラリーカラムとに大別できる。充填カラムは、内径0.8～4mm、長さ数mの細管に対し固定相を塗布した充填剤を充填したものである。また、キャピラリーカラムは、内径0.1～0.5mm、長さ数10mの毛細管の内壁に固定相を塗布したもので、充填剤は充填されていない。

発明が解決しようとする課題

前記充填カラムは、カラムの内径がキャピラリーカラムと比較して大きいので、カラムを通過するキャリアーガス流量を比較的多量(通常毎分数10ml)にし得、このため充填カラムを用いて分

析する場合には、カラムに負荷する試料量を大きくすることができ、従って試料中に含まれる低濃度の成分の分析も可能であるが、カラムの分離性能を示す理論段数はあまり高くなく、精々5000段止まりである。更に充填カラムの液相は約700種以上もあり、分析対象に応じて液相を選択するのが一般であり、この選択のために高度の知識が要求され、取扱も複雑なものになる。従って、充填カラムにおいては、更に分離性能に優れ、しかもどのような分析対象にも使用できる液相を用いたカラムが望まれている。

一方、キャピラリーカラムはカラムの内径が充填カラムと比較して小さいので、キャリアガス流量も小さく(通常毎分1ml程度)、このためカラムに負荷できる試料量は、充填カラムに対する場合の1/100～1/15程度に制限され、従ってキャピラリーカラムを用いる場合には、このように試料量が少ないので、試料中に含まれる低濃度の成分の分析は期し得ないが、キャピラリーカラムは理論段数が極めて高いので、低濃度の成分の

分析を必要としない複雑な試料の分析に例外的に用いられている。

上記したように、両カラムは感度及び分離性能の点で一長一短がある。更に、両カラムを通過するキャリアガスの流量は互に大きく異なるので、これらを用いるガスクロマトグラフはいずれか一方のカラムのみが使用できる専用装置として設計されているのが一般である。このため、現在圧倒的多数出廻っている充填カラム用ガスクロマトグラフにキャピラリーカラムをそのまま取付けることは道筋できず、キャピラリーカラムで分析をする必要がある場合には、新たにキャピラリーカラム用ガスクロマトグラフを購入することを要し、不経済かつ不便である。また、最近充填カラム用ガスクロマトグラフでキャピラリーカラムを使用できるものも発売され始めているが、この場合でも、低キャリアガス流量のキャピラリーカラム用ガスクロマトグラフに改造するために、キャリアガス及び試料を1/100～1/15に分割するスプリッターや、検出器の感度を増加させる

メイクアップガス導入装置等を付加せねばならず、これらは高価なものである等の問題を有している。

本発明は上記問題点を解決するためになされたもので、その目的とするところは、理論段数が高く、また圧倒的多数出廻っている充填カラム用ガスクロマトグラフに何ら改造を加えることなく、そのまま接続使用でき、更に試料負荷量が充填カラムと同等に多く、このため高感度分析が可能となり、その上分析対象毎にカラムを選択交換することなく、酸、アミン、アルコール、炭化水素等多くの種類の化合物を分析できる高性能カラムを提供するものである。

問題点を解決するための手段

即ち、本発明者らは、上記目的を達成するために、従来のキャピラリーカラムの内径(0.1～0.5mm)よりも大きく、充填カラムの内径範囲(0.8～4mm)に属する内径のキャピラリーカラムを製造し、その性能について種々検討を行ったところ、意外にも通常の充填カラムにおいて使用されるキャリアガス流量範囲(20～60

ml/min)においては、第3図に示すようにカラム内径が大きいほどカラム効率が高いことを見出した。

なお、製造したカラムはいずれもガラス製で、カラム長は11mであり、その内径、肉厚及び固定相厚さは下表に示す通りである。また、分析条件はカラム温度が130℃、キャリアガスはヘリウムである。

カラム	内 径 (mm)	肉 厚 (mm)	固定相厚さ (μ)
A	0.5	0.20	1
B	0.8	0.12	2
C	1.0	0.18	2
D	1.2	0.10	2
E	1.8	0.13	2

第3図から明らかなように、キャリアガス流量が10～60ml/minの範囲において、カラムA、B、C、D、Eの順で内径が増加するに従って、これらの理論段高さHが小さくなり、カラム効率

が高くなっている。このことは、カラムに関する有名な Van Deemter の式から予想されることと相反するものである。即ち、Van Deemter の式

$$H = \frac{B}{\mu} + \frac{r^2}{D_g} \cdot \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \cdot \mu$$

但し、 μ : キャリヤーガスの平均線速度

D_g : 拡散係数

k : 容量比

r : カラム内径

によれば、カラムの効率を示す理論段高さ H はカラム内径 r の二乗に比例して大きくなる(厚くなる)ことを示しているが、本発明者らの実験結果によれば、前記のように所定のキャリヤーガス流量範囲においては、内径の大きいカラムほど理論段高さ H が小さく、従ってカラム効率が高くなることが確認されたものである。

このように、従来はガスクロマトグラフ分析においてカラム効率を高くする必要がある場合、上記の Van Deemter の式に従い、内径が小さく(0.5mm以下)、それ故理論段数が大きいキャピ

ラリーカラムを使用しており、内径の大きいカラムをキャピラリーカラムと同様にその内壁に固定相を形成するのみで充填剤を充填せずにガスクロマトグラフ用カラムとして使用することは、理論段数が小さく、カラム効率が低いという不利が考えられていたため、実用化されていないものであったが、本発明者らの上述した検討は、予期に反して充填剤を充填せず、内壁に固定相を形成したカラムが高理論段数を有し、それ故ガスクロマトグラフ用カラムとしての優れた性能を有し、実用性が十分あることを示すものである。

更に、本発明者らはかかるカラムの実用化によってカラムの肉厚も重要な因子であり、カラムの肉厚が厚いと温度追従性が劣り、このような内径の大きいカラムの性能が十分に発揮されない場合があること、これに対し肉厚を0.5mm以下とすることにより良好な温度追従性を示し、上述した優れた性能を発揮することを発見し、本発明をなすに至ったものである。

従って、本発明のガスクロマトグラフ用カラム

は、内径が通常の充填カラムの内径領域である0.8~2mm、好ましくは1~1.5mm、肉厚が0.5mm以下、好ましくは0.3mm以下のガラス、熔融シリカ又は熔融石英からなる細管に、充填剤を充填することなく、その内壁に固定相を形成したものである。

作用

本発明カラムはそのカラムの内径を0.8~2mm、好ましくは1~1.5mm、肉厚を0.5mm以下、好ましくは0.3mm以下に構成したので、充填カラムと同様のキャリヤーガス流量で操作でき、従って充填カラム用ガスクロマトグラフに取付けて使用でき、更にカラム長を大きくすることにより、充填カラムでは達成し得ない高理論段数を有し、温度追従性が良好で分析性能の優れたカラムが得られるものである。

実施例

以下、本発明の一実施例につき図面を参照して詳細に説明する。

第1図中1は内径1mm、外径1.6mm、肉厚

0.3mm、長さ27mのバイレックスガラス細管1aをコイル状に巻き上げたカラム主体で、主体1の内壁には、厚さ2 μ mのメチルシリコンポリマー(OV-1)の架橋層よりなる固定相2を形成してある。主体1の両端側3,3'には、外面をポリイミド樹脂4,4'(4'は図示せず)又は金属で被覆した、熔融シリカ5,5'(5'は図示せず)よりなる可撓性毛細管6,6'の一端側7,7'をそれぞれ挿入し、これら挿入部をそれぞれポリイミド樹脂8,8'で気密に連結している。また、前記毛細管6,6'の他端側9,9'は、バイレックスガラスよりなる異径連結管10,10'の小径部11,11'(11'は図示せず)内にそれぞれ挿入してあり、これら挿入部をポリイミド樹脂12,12'で気密に連結している。なお、連結管10,10'の大径部13,13'は、それぞれガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路(図示せず)に連結するものである。

次に、上記カラムを用いてガスクロマトグラフ分析を行う場合につき説明すると、まず上記カラ

ムの大径部13, 13'を充填カラム用ガスクロマトグラフのカラム接続部(図示せず)に常法によって取付ける。次いで、ガスクロマトグラフを操作してキャリアガスを所定流量(充填カラム用ガスクロマトグラフのキャリアガス流量(20~60 ml/min))に設定する。以後は、通常の充填カラム用ガスクロマトグラフの操作と同様にして分析操作を行うものである。その説明を省略する。

本実施例においては、細管の内径を通常のキャピラリーカラムの内径よりも遙かに大きい、充填カラムの内径領域にしたので、キャリアガスを充填カラムと同様に多量(毎分20~60 ml)流すことができ、このため本カラムは、広く普及している充填カラム用ガスクロマトグラフに用いることができる。また、本カラムは充填カラムと比較して充分長いので、分離性能は充填カラムと比較して極めて良好なものである上、本カラムは、前記のように内径が大きいので、キャピラリーカラムと比較して液相量を大きくし得、このため試料

負荷量が増加し、高感度分析が達成できる。しかも、肉厚が0.3mmであるので、温度追従性が良く、恒温槽の温度に確実に追従し、このため保持時間が変化するなどの分析時におけるタイムラグがなく、良好な分析が達成されると共に、充分なフレキシビリティを有し、取り扱い性に優れている。即ち、肉厚が厚すぎると弾性がなくなり、このためリード線に無理な応力がかかり、リード線が折れ易いものであるが、本実施例によれば肉厚が0.3mmであり、十分な弾性を有するため、リード線を折損するというような不都合は生じないものである。

更に、本カラムは充填剤を使用していないので、充填剤に対する試料の吸着がなく、従って炭化水素、酸、アミン、アルコール等各種化合物をそのまま精度良く分析できる。また、細管と連結管との間を可撓性毛细管で接続しているので、カラムをガスクロマトグラフに取り付ける際等に毛细管部分が自由に屈曲すると共に、細管の肉厚が0.3mmと薄いので細管自体が比較的たわみ易く、この

ため比較的破損し易いガラス細管の破損を大幅に減少し得る。

なお、本実施例においては、細管の内径を1mmにしたが、これに限られず、0.8~2mm、より好ましくは1~1.5mmの範囲で任意に選択できるものである。内径が0.8mm未満の場合には、キャリアガス流量をあまり大きくすると理論段数の低下が起り、また内径が2mmを越えると、ボイドボリュームが増加して分析時間が長くなる傾向にある。また、肉厚は0.3mmに制限されず、0.5mm以下、好ましくは0.3mm以下の範囲で種々選択し得る。この場合、肉厚が0.6mmより大きいと、温度追従性が低下し、保持時間が変化する等の不都合が生じ易い上、剛性が高く、折れ易いという問題がある。なお、肉厚が0.1mmより小さいと強度的な問題が生じる場合があるため、肉厚の下限は0.1mmとすることが好ましい。カラム長は27mに限定されず、1m程度から致100mの範囲で任意に選択できるが、理論段数はカラム長にほぼ比例して増加する。更に、細管

の材質はバイレックスガラスに限られず、ソーダガラス、石英、熔融シリカが任意に選択できる。なお、この場合にキャピラリーカラムを作成する際に通常行われるカラムの前処理、例えばリーチングやシラン処理を予め行うことにより、更に良好な性能のカラムを得ることができる。また、本実施例では固定相にメチルシリコーンポリマーを使用した。シアノ基、アミノ基、フェニル基等を含むシリコーンポリマーやポリエチレングリコール、その他のガスクロマトグラフ用固定相として一般に用いられているものが任意に使用でき、更に固定相は架橋せずに、単に細管内壁に塗布したものだけでも良い。細管、毛细管、連結管の接続は、本実施例においては、ポリイミド樹脂を用いた接着により行ったが、例えばエポキシ系やシリコーン系の接着剤を使用しても良く、また接着剤の代りに公知の細管の接続手段を用いて細管等を連結しても良く、その他本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形して差支えない。

次に、本発明品による試験例により更に詳細に

本発明を説明する。

〔試験例1〕

上記実施例のカラムを用いてガスクロマトグラフ分析を行った。試料はオクタノール、2,6-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルアニリン、ナフタレン、 $n-C_{12}$ 炭化水素、 $n-C_{13}$ 炭化水素の各200ppm溶液であった。第4図は得られたガスクロマトグラムで、上記試料成分の順に6本のピークが得られた。

分析条件は下記のものである。

ガスクロマトグラフGC-9A	レンジ10°
クロマトパック	ATT 2
キャリアーガス流量(H ₂)	20ml/min
カラム温度	130℃
試料注入量	1μl

本試験例によれば、キャリアーガス流量は20ml/minと多く、これは通常の充填カラムで用いられるキャリアーガス流量範囲内にあるものである。また、試料注入量は1μlで、このように試料を多量に注入しても、ピークの形状の乱れはなく、

よりも約10倍感度が高く、本発明カラムは、微量分析に適したものであった。

〔試験例3〕

固定相としてOV-1の代りにSE-30を用いた以外は上記実施例と同様のカラム(本発明品)を用いて混合試料の分析を行った。また、比較のため、内径3mm、長さ2mの充填カラムにSE-30により固定相を形成したもの(比較品)を用いて同様の分析を行った。試料はヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン各200ppm溶液であった。

分析条件は下記の通りである。

	本発明品	比較品
ガスクロマトグラフGC-9A	レンジ10°	レンジ10°
キャリアーガス流量(H ₂)	30ml/min	50ml/min
カラム温度	120℃	135℃
注入口温度	260℃	260℃
試料注入量	1μl	1μl
クロマトパック	ATT 2	2
チャートスピード	5mm/min	5mm/min

カラムの試料負荷量は極めて大きいものである。更に、 n -アルカン C_{12} に対する理論段数は13300段と大きい。

また更に、本発明カラムによれば、アルコール、酸、アミン、芳香族炭化水素、炭化水素等を同時に分析できた上、これらのピークの形状も極めて良好なものであった。

〔試験例2〕

試験例1のカラムを用いて微量分析を行った。即ち、試料として各0.1ppmの n -アルカン C_{12} ~ C_{13} のヘキサン溶液を用いて、その5μlをガスクロマトグラフに注入した。分析条件は、レンジを10°、キャリアーガス流量を30ml/minとした以外は試験例1と同様であった。得られたガスクロマトグラムを第5図に示した。

本発明カラムは負荷量が大きいので、試料が多量に注入でき、本例においては、オーバーロードによるピークの変形を生じることなく5μl注入できたこと、及び理論段数が大きいのでピークが鋭いことにより、充填カラムにより分析する場合

得られたガスクロマトグラムを第6図(本発明品)及び第7図(比較品)に示した。本発明カラムによれば、種々のアミンを同時に分析できた上、これらのピークの形状も極めて良好なものであった。なお、第6図においてアミンのピークはヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミンの順に現われている。これに対し、充填カラムでは吸着のためピークが出ず、これらアミンを分析できないものであった。

発明の効果

而して、本発明カラムは内径が0.8~2mm、肉厚が0.5mm以下のガラス、熔融シリカ又は熔融石英製細管の内壁に固定相を形成したので、キャリアーガスを通常の充填カラムと同程度流すことができ、このため現在広く使用されている充填カラム用ガスクロマトグラフにそのまま取付けてガスクロマトグラフ分析をすることができる。そして、試料負荷量が多いため高感度分析ができる上、理論段数は従来の充填カラムよりもはるかに大きい。しかも肉厚が薄いために温度追従性が良

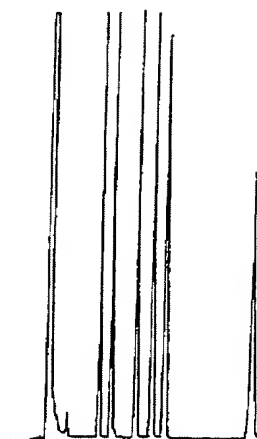
好で、保持時間が変化する等の不都合もなく、確實な分析が行われる。更に、本発明カラムは充填剤をカラム内に充填していないので、試料成分に対する吸着が極めて少なく、このため充填カラムでは分析し難い酸、アミン、アルコール等を同時に分析できる等の特長を有する。

4. 図面の簡単な説明

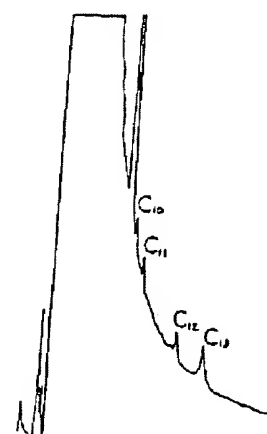
第1図は本発明の一実施例を示す側面図、第2図は同例の部分拡大断面図、第3図はカラムの内径と理論段高さとの関係を示すグラフ、第4図乃至第6図はそれぞれ本発明カラムを用いて得たガスクロマトグラム、第7図は充填カラムを用いて得たガスクロマトグラムである。

1…カラム主体 1a…細管 2…固定相
6, 6'…可撓性毛細管 10, 10'…異径連結管

第4図



第5図



出願人 財団法人 化学品検査協会
代理人 弁理士 小島隆司

Fig 1 第1図

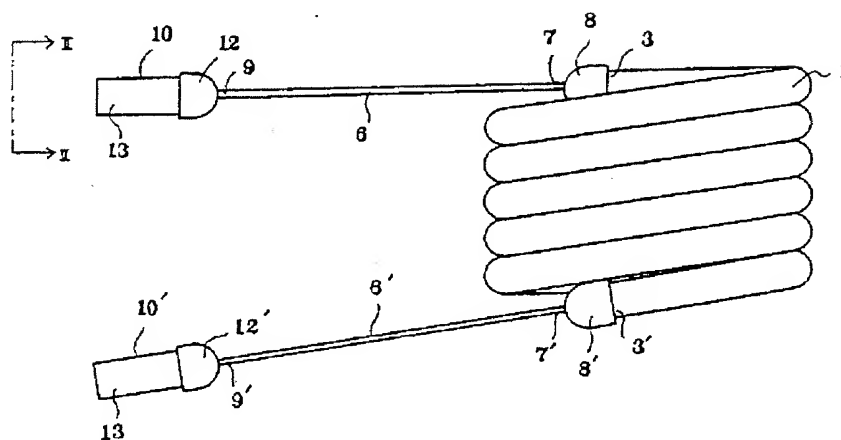
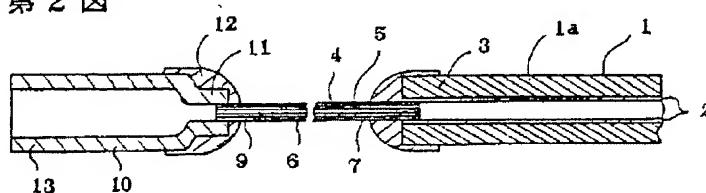
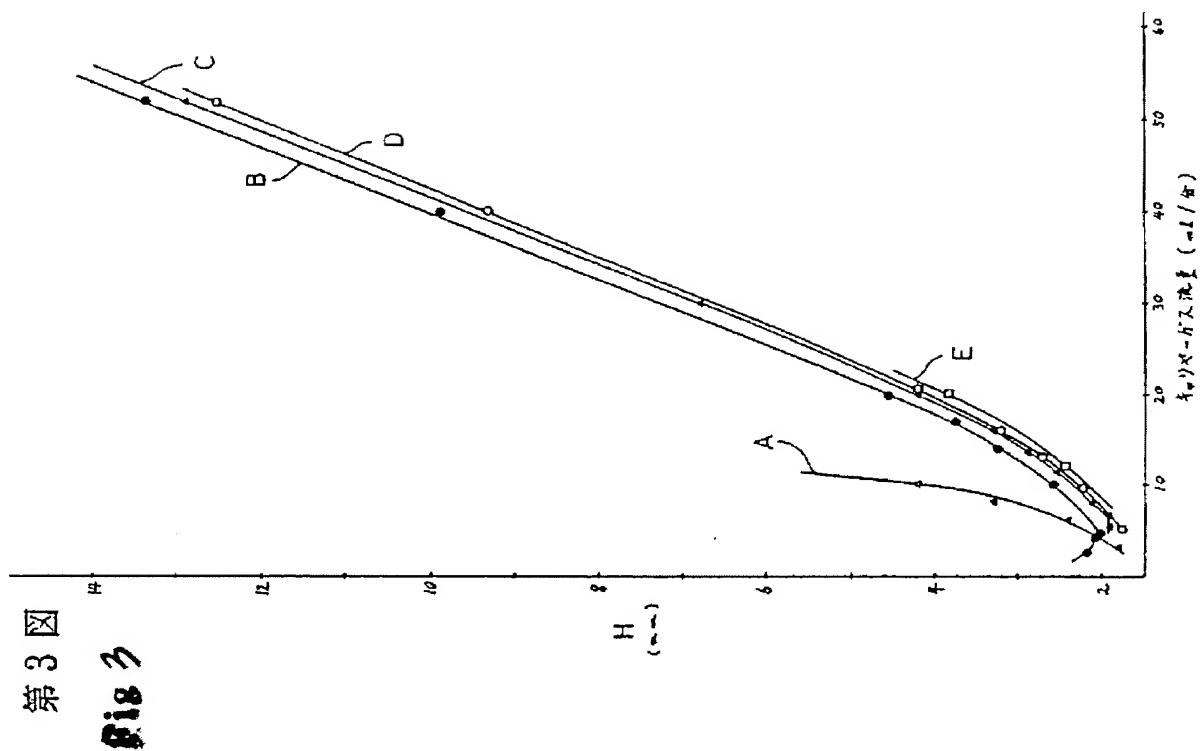


Fig 2

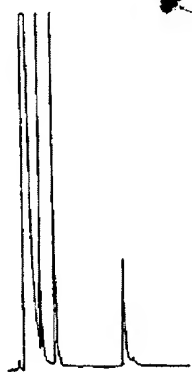
第2図





第6図

Fig 6



第7図

Fig 7

